

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-021956  
(43)Date of publication of application : 19.02.1979

## (51)Int.Cl.

B01D 53/34  
B01J 23/10  
B01J 23/22  
B01J 23/24  
B01J 23/70

(21)Application number : 52-086049

(71)Applicant : HITACHI LTD  
BABCOCK HITACHI KK  
(72)Inventor : MATSUDA SHINPEI  
KATO AKIRA  
UNO SHIGEO  
SAKUTA YOICHI  
NAKAJIMA FUMITO

(22)Date of filing : 20.07.1977

## (54) METHOD OF REMOVING NITROGEN OXIDES CONTAINED IN EXHAUST GAS

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method capable of efficiently removing NO<sub>x</sub> contained in exhaust gas, by making concentration of NO and that of NO<sub>2</sub> in the exhaust gas substantially equal with oxidation of NO, then adding a predetermined amount of NH<sub>3</sub> in the exhaust gas, and contacting the same with titanium oxide type catalyst.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

公開特許公報

④Int. Cl.<sup>7</sup> 識別記号 ⑤日本分類 ⑥公開 昭和54年(1979)2月19日  
 B 01 D 53/34 1 0 7 6675-4D 発明の数 1  
 B 01 J 23/10 13(9) G 3 7624-4C 審査請求 未請求  
 B 01 J 23/22 7624-4C  
 B 01 J 23/24 7624-4C  
 B 01 J 23/70 7624-4C

④特許請求の範囲の除去方法  
 ④特 願 昭52-86049 式会社日立製作所日立研究所内  
 ④出 願 昭52(1977)7月20日 日立市幸町3丁目1番1号 株  
 ④発 明 者 同 式会社日立製作所日立研究所内  
 中島史登  
 ④出 願 人 日立市幸町3丁目1番1号 株  
 式会社日立製作所日立研究所内  
 加藤明  
 ④代 理 人 日立市幸町3丁目1番1号 株  
 式会社日立製作所日立研究所内  
 宇野茂男  
 日立市幸町3丁目1番1号 株

①発明の名称 排ガス中の窒素酸化物の除去方法  
 ②特許請求の範囲  
 (1) 窒素酸化物の大部分を一酸化窒素として含有する排ガス中の窒素酸化物を除去する方法において、該排ガス中の一酸化窒素を酸化して二酸化窒素とせし一酸化窒素と二酸化窒素の混合がはば等しい状態で該排ガス中にアンモニアを窒素酸化物1モルに列し0.8〜2.0モルの割合で添加し、100〜550℃の温度で該排ガス中系統を加熱と冷却とを繰り返して一酸化窒素を除去することを特許とする排ガス中の窒素酸化物の除去方法。  
 (2) 一酸化窒素を酸化した後の排ガスが、一酸化窒素及び二酸化窒素を10/90+10/90の比率が0.4〜0.6の割合で含有する特許請求の範囲(1)項記載の方法。  
 (3) 一酸化窒素を酸化して二酸化窒素にするために排ガス中にアンモニアを添加し、一酸化窒素を酸化して二酸化窒素とする特許請求の範囲(1)項又は(2)項記載の方法。

酸化物の大部分は一酸化窒素(以下NOという)であり、現在各種の脱硝方法が開発されつつある。NOを除去する方法の一つとして、アンモニア(以下NH<sub>3</sub>という)を還元剤として触媒の存在下でこれを窒素と水に分解する方法がある。NOのNH<sub>3</sub>による還元反応は、次式  

$$3NO + 2NH_3 = \frac{1}{2}N_2 + 3H_2O \dots\dots(1)$$
 で表わされる反応により進行すると考えられていたが、最近に至り、窒素の存在下においては次式  

$$NO + NH_3 + \frac{1}{2}O_2 = N_2 + \frac{1}{2}H_2O \dots\dots(2)$$
 の反応により進行することが本発明者等により確認されている(特開昭51-56204号公報参照)。ところで、反応(2)を促進するための触媒としては、多数の形態が提案されており、例えば、バナジウムを含有する混合酸化物(特開昭49-122473号公報参照)、酸化スズにモリブデン、タンタム、バナジウムを添加した触媒(特開昭50-71564号及び昭51-45609号公報参照)、本発明者等

特開昭51-1955(2)による酸化チタンを主成分として成(特開昭52-6954号公報参照)、銅、ニッケル、コバルト(特開昭52-6953号公報参照)、モリブデン(特開昭50-89229号公報参照)、タンタム(特開昭50-89229号公報参照)、バナジウム(特開昭50-89229号公報参照)、ラン(特開昭51-21560号公報参照)、クロム(特開昭51-68473号公報参照)、セリウム(特開昭50-117753号明細書参照)等の酸化物を添加した触媒を挙げることができる。酸化チタンを主成分とする触媒以外の場合には、一般に触媒担体としてアルミナ又はシリカ・アルミナが使用されているが、アルミナ系の担体を使用した触媒は、窒素酸化物を含有する排ガスの成分の場合に、アルミナが酸化したアルミナに変質するため触媒活性の劣化が速い。酸化チタンを主成分として、Fe、Cu、Mn、Mo、V、V、O、Cr、Co等の酸化物を例えば10重量%添加した触媒は、窒素酸化物によつて損傷せずかつNOとNH<sub>3</sub>の反

応に劣する活性が非常に低くされている。  
 本発明者等は、上記酸化チタン系触媒をほじめとして各種の酸化物を使用した場合にけるNOとNH<sub>3</sub>の反応以外に、二酸化窒素(以下NO<sub>2</sub>という)とNH<sub>3</sub>、更にNO及びNO<sub>2</sub>の共存ガスとNH<sub>3</sub>の反応について詳細に検討を加えた。NO<sub>2</sub>とNH<sub>3</sub>の反応は、窒素の共存又は非共存下に促進される。NOとNH<sub>3</sub>の反応は、NO<sub>2</sub>の共存により進行する。  

$$3NO_2 + 4NH_3 = \frac{1}{2}N_2 + 3H_2O \dots\dots(3)$$
 しかし、詳細に反応速度を検討すると、反応(2)と反応(3)の反応速度は非常に異なり、又触媒の表面にNO<sub>2</sub>が蓄積することによって、NO<sub>2</sub>及びNH<sub>3</sub>を同時に含有する排ガスにNO<sub>2</sub>を前加し触媒の存在下に反応させた場合について、まず、NOがNO<sub>2</sub>より多い場合例えばNO 300 ppm及びNH<sub>3</sub> 150 ppmを含む排ガスにNO<sub>2</sub>を300 ppm添加して反応させると、反応後の排ガス中にはNOが150 ppm含まれ、NO<sub>2</sub>はほとんど等となる。したがって、

NOとNH<sub>3</sub>が等量ずつNO<sub>2</sub>と反応する(150 ppmずつ)反応速度の方が速く、それ以上のNO(換りの150 ppm)の反応速度の方が速く、又、NOとNO<sub>2</sub>の合計量とNH<sub>3</sub>の反応比率は、NH<sub>3</sub>とNO<sub>2</sub>の割合が1:1であることがわかる。すなわち、NOとNO<sub>2</sub>が等量ずつ含有されるガスとNH<sub>3</sub>の反応は次式によつて進行し、  

$$NO + NO_2 + 2NH_3 = 2N_2 + 3H_2O \dots\dots(4)$$
 反応(4)の速度は前記反応(2)及び反応(3)の速度と比較して新設に大きい。反応(4)と反応(2)又は反応(3)の速度の比は、反応温度及び使用する触媒により大いに異なるが、概率的には2〜10である。  
 したがって、(4)の反応を多く起すような状態で、NOとNH<sub>3</sub>と反応させることにより脱硝の向上が期待される。  
 本発明は、上記の知見に基づいてなされたものであり、その目的は、高い脱硝率で排ガス中の窒素酸化物を除去する方法を提供することである。

品となる。

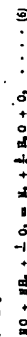
NO を NO<sub>2</sub> に酸化する方法の一つとして、触媒の存在下に酸素により酸化を行なう方法があり、触媒としては既知のマンガン酸化物（特開昭50-42889号公報参照）あるいは本発明者等が見出した TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>-CoO 等を用いることができる。上記酸化反応の温度は、アンモニアで酸素酸化物を還元する温度すなわち100〜350℃と同等でよい。NO と NO<sub>2</sub> に酸化する他の方法としてオゾン（以下 O<sub>3</sub> としう）を用いる方法がある。オゾン酸化の反応は次式で示され、その反応温度は極めて大である。



オゾンの自己分解が起らないような温度では、反応は非常に遅く進行するので、オゾンと NO の酸化は NO<sub>2</sub> と NO<sub>2</sub> の含有比を必要とされる酸素酸化物の除去率（脱酸素率）によつても異なるが、通常 NO/(NO+NO<sub>2</sub>)=0.4〜0.6（モルの割合）とするのがよく、この上 NO と NO<sub>2</sub> の割合を調節することにより、NO<sub>2</sub> による脱酸素率を80%以上にすることが得られる。

]

する必要はない。すなわち、NO と O<sub>3</sub> との反応は、脱酸素率等内においても進行するものと考えられ、あるいは又、NO と NO<sub>2</sub> の反応が次式に示すように O<sub>3</sub> より速く進行するものと考えられる。



NO と NO<sub>2</sub> をほぼ等しい濃度で含有する排ガスと NO<sub>2</sub> の反応は、前記(4)式に示すように進行するので、添加する NO<sub>2</sub> の量は NO と NO<sub>2</sub> の合計量に対して 0.8〜2.0 モル倍、好ましくは 1.2 モル倍が適当である。添加する NO<sub>2</sub> 量を NO<sub>2</sub> (=NO+NO<sub>2</sub>) の量に対して 1.2〜2.0 モル倍とすることがよく、短縮された排ガス中に含まれる未反応の NO<sub>2</sub> 量を低く抑えることができる。

排ガス中の NO と NO<sub>2</sub> の濃度がほぼ等しくなり、NO<sub>2</sub> を添加された排ガスは触媒と接触し、反応(4)によりその中の酸素酸化物は酸素と水に分解される。

アンモニアの存在下における NO<sub>2</sub> の還元反応

化スズ（特開昭50-89287号公報参照）等の触媒を使用することでもできるがチタン系触媒より脱酸素率が低下する。

酸素酸化物の NO<sub>2</sub> による還元は、100〜350℃、好ましくは150〜350℃の温度で行なわれる。反応温度はこの範囲より高温でもよいが、例えば400℃以上の高温では NO と NO<sub>2</sub> の反応は高速度で進行するので、NO の一部を NO<sub>2</sub> に酸化して両者の排ガス中における濃度をほぼ等しくするという工程をもうける必要が消失する。又、反応温度が100℃より低い場合は、反応速度が遅いため、触媒の必要量が多くつくつて経済的でない。更に触媒アンモニアの新山等のトラブとも起るので好ましくない。

酸素酸化物をアンモニアで還元する際の排ガスの空流速は、2000〜10000h<sup>-1</sup>（空塔流速、NTP）とし、反応温度及び触媒の形状により適定する必要がある。又、反応後の形状も固定床、移動床、流動床等のいずれも更しくよい。

触媒 E: Ti-Pa (原子比 70:30)

Pa: Ti-Cu (Pa 90:10)

Pa: Ti-Os (Pa 90:10)

次に本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらによりならぬ限り限定されるものではない。

実施例 I 及び比較例

NO と NO<sub>2</sub> との反応と (NO+NO<sub>2</sub>) と NO<sub>2</sub> との反応の反応速度を比較した。前記実施例 I の触媒 A、B、C、D、E、F、G の各 4.0 ml を、内径 5.0 mm、長さ 50 mm の反応管の中央部に充填し、下記の組成を有する 2 種の排ガスを空間速度 12000h<sup>-1</sup> で流通した。反応管入口及び出口の NO と NO<sub>2</sub> 濃度をケイムとケムセンズ（化学分析用）により分析して、酸素酸化物の除去率を求めた。

排ガス A	排ガス B
NO (ppm)	100
NO <sub>2</sub> (ppm)	100

用できる。触媒の形状も円柱、円盤、ハニカム状等、あるいは板状、粒目状のもの等も使用することができる。

次に触媒の製造例を参考例として示す。（参考例は実施例に多いてはこれらの触媒を使用した）参考例（触媒の製造）  
酸化チタンの原料としてメチルチタン酸 (TiO(OR)<sub>3</sub>) のエタノールを用い、メチルチタン酸アンモニウム、硝酸クロム、パラモリブデン酸アンモニウム、ペラチンゲステン酸アンモニウム、硝酸鉄、硝酸銅及び硝酸セリウムの各所定量を混合して充分に溶解を行なつた。混合物を乾燥、粉碎後、打製機で粒径 50μ、長さ約 5mm に成形した。反応後、400〜550℃で焼成して触媒を得た。得られた各触媒の金属原子組成は次のとおりである。

触媒 A: Ti-Pa (原子比 74:4)

Pa: Ti-Os (Pa 90:10)

Pa: Ti-Mo (Pa 80:20)

Pa: Ti-V (Pa 90:10)

NO<sub>2</sub> (ppm)

O<sub>2</sub> (%)

CO<sub>2</sub> (%)

NO (%)

NO<sub>2</sub> (%)

NO<sub>2</sub> (%)

NO<sub>2</sub> (%)

NO<sub>2</sub> (%)

NO<sub>2</sub> (%)

NO<sub>2</sub> (%)

NO<sub>2</sub> (%)

NO<sub>2</sub> (%)

NO<sub>2</sub> (%)

NO<sub>2</sub> (%)

NO<sub>2</sub> (%)

NO<sub>2</sub> (%)

NO<sub>2</sub> (%)

NO<sub>2</sub> (%)

NO<sub>2</sub> (%)

NO<sub>2</sub> (%)

NO<sub>2</sub> (%)

NO<sub>2</sub> (%)

NO<sub>2</sub> (%)

NO<sub>2</sub> (%)

NO<sub>2</sub> (%)

NO<sub>2</sub> (%)

NO<sub>2</sub> (%)

NO<sub>2</sub> (%)

NO<sub>2</sub> (%)

NO<sub>2</sub> (%)

NO<sub>2</sub> (%)

NO<sub>2</sub> (%)

の反応が格段に遅いことが明らかである。

実施例 2

オゾン発生器により発生させた $O_3$ を反応槽の入口で排ガス中に添加して反応を行なった。下記組成の排ガス、参考例で製造した触媒 A、B、D、E を用い、反応温度 150℃、200℃、300℃ で実例 1 と同様にして触媒酸化物の除去率を求めた。その結果を第 2 表に示す。

第 2 表

排ガス D	
$NO$ (ppm)	300
$NO_2$ (ppm)	330
$O_3$ (ppm)	180
$O_3$ (%)	5
$CO_2$ (%)	12
$H_2O$ (%)	12
$H_2$	痕

$CO_2$ (%)	12
$H_2O$ (%)	12
$H_2$	痕り

又、 $NO$  の酸化には次の 4 種の触媒を用いた。

- 触媒 H :  $MnO_2 - TiO_2$  ( $MnO_2$  10 重量%)  
I :  $MnO_2 - Fe_2O_3$  (原子比  $Mn : Fe = 95 : 5$ )  
J :  $Pt - TiO_2$  ( $Pt$  0.1 重量%)  
K :  $CoO - TiO_2$  ( $CoO$  15 重量%)

排ガスを D を  $NO$  の酸化触媒層に空間速度 2000 ~ 5000  $h^{-1}$  で通し、次いで  $H_2O$  の所定量を添加した後、触媒酸化物還元触媒層に空間速度 2000  $h^{-1}$  で透過した。反応温度は、 $NO$  層 300℃、触媒酸化物還元 200℃ とした。得られた結果を第 3 表に示す。

第 3 表

触 媒		触媒酸化物還元触媒	
$NO$ 層	空間速度 ( $h^{-1}$ )	触 媒	触 媒
触 媒 H	2000	触 媒 O	80
I	5000	J	94
J	5000	D	85
K	4000	E	81

第 2 表

特開昭54-21567(5)

反応温度 (℃)	150	200	300
触 媒 A			
触 媒 A	95	>98	>98
B	84	96	>98
D	63	90	>98
E	76	90	>98

第 2 表から、 $O_3$  による  $NO$  の酸化と  $H_2O$  による  $NO_2$  の還元を同一反応管内で行なつた場合、優れた触媒効果が得られることがわかる。

実施例 3

$NO$  の産業による酸化と ( $NO + NO_2$ ) の  $H_2O$  による還元を同一反応管内で行なつた触媒を、実施例 1 と同様の方法により測定した。排ガスは下記組成のものを用いた。

排ガス D

$NO$ (ppm)	300
$NO_2$ (ppm)	330 (還元段階で添加)
$O_3$ (%)	10

第 3 表から明らかになり、酸化反応と還元反応を 2 段に行なつても 80% 以上の触媒率で触媒酸化物を除去することができる。

実施例 4

触媒酸化物を含有する下記組成の排ガスを、用いて触媒試験を行なつた。反応は、空間速度 3000  $h^{-1}$ 、反応温度 350℃ で 100 時間の連続試験を行なつた。結果を第 4 表に示す。

排ガス E

$NO$ (ppm)	100
$NO_2$ (ppm)	100
$NO$ (ppm)	220
$NO_2$ (ppm)	500
$CO_2$ (ppm)	100
$O_3$ (%)	5
$H_2O$ (%)	12
$CO_2$ (%)	12
$H_2$	痕り

第 4 表

反応時間 (分)	触 媒 A	触 媒 O	触 媒 D
触媒酸化物除去率 (%)			
開始時	>98	94	93
20	97	92	93
40	97	92	93
60	96	92	92
100	96	92	92

第 4 表に示されるように、本実施例により、触媒酸化物を含んだ排ガスに本発明を適用した場合においても、触媒酸化物による触媒はななく良好な触媒率が得られることがわかる。

以上述べたように、本発明によれば、排ガス中の  $NO$  を酸化して  $NO_2$  とし、 $NO$  と  $NO_2$  の濃度がほぼ等しい状態で排ガス中に触媒酸化物 1 モルに對し 80 ~ 200 モルの割合で  $H_2O$  を添加し、100 ~ 350℃ の温度で触媒酸化物還元触媒と類似させることにより、少なくとも 80% 以上そして触媒の選別により 90% 以上の触媒率 (又は

第 1 頁の続き

出 願 人 パブコック日立株式会社  
東京都千代田区大手町二丁目 6 番 2 号

特開昭54-21567(6)

除去率)で排ガス中の触媒酸化物を除去することとができ、しかも排ガス中に触媒酸化物が含まれていてもそれによる触媒がなない優れた効果を発揮することができ、したがって本発明は公害防止の観点から極めて有用なものである。

特許出願人 株式会社 日立製作所  
特許出願人 パブコック日立株式会社  
代理人 中 本 安